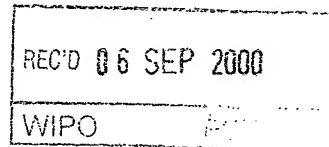


**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

#4

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)



EP 00/08218

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

4

**Aktenzeichen:** 199 41 242.1  
**Anmeldetag:** 31. August 1999  
**Anmelder/Inhaber:** BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/DE  
**Bezeichnung:** Polyetheralkohole  
**IPC:** C 08 G, C 07 B, C 07 C

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Anmeldung.

München, den 6. Juni 2000  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Wehner

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen durch  
5 katalytische Anlagerung von Ethylenoxid und Propylenoxid an  
H-funktionelle Startsubstanzen, dadurch gekennzeichnet, daß  
als Katalysator mindestens eine Multimetallcyanidverbindung  
eingesetzt und am Kettenende ein Block aus einem Alkylenoxid  
mit mindestens drei Kohlenstoffatomen im Molekül angelagert  
10 wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der  
Block aus einem Alkylenoxid mit mindestens drei Kohlenstoff-  
15 atomen im Molekül eine Menge von 2 bis 50 Gew.-% bezogen auf  
die Gesamtmasse des Polyetheralkohols, enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der  
Block aus einem Alkylenoxid mit mindestens drei Kohlenstoff-  
20 atomen im Molekül eine Menge von 2 bis 20 Gew.-%, bezogen auf  
die Gesamtmasse des Polyetheralkohols, enthält.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der  
Block aus einem Alkylenoxid mit mindestens drei Kohlenstoff-  
25 atomen im Molekül eine Menge von 5 bis 15 Gew.-% bezogen auf  
die Gesamtmasse des Polyetheralkohols, enthält.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als  
Alkylenoxid mit mindestens drei Kohlenstoffatomen im Molekül  
30 Propylenoxid eingesetzt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der  
Polyetheralkohol einen Gehalt an sekundären Hydroxylgruppen  
von mindestens 80 %, bezogen auf die gesamten Hydroxyl-  
gruppen, aufweist.  
35
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der  
Polyetheralkohol einen Gehalt an sekundären Hydroxylgruppen  
von mindestens 90 %, bezogen auf die gesamten Hydroxyl-  
gruppen, aufweist.  
40
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der  
Polyetheralkohol einen Gehalt an sekundären Hydroxylgruppen  
von mindestens 95 %, bezogen auf die gesamten Hydroxyl-  
gruppen, aufweist.  
45

## 2

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß an die Startsubstanz zunächst ein Block aus Propylenoxideinheiten, danach ein Gemisch aus Ethylenoxid und Propylenoxid und danach am Kettenende ein Block aus Propylenoxideinheiten angelagert wird.
10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß bei dem Gemisch aus Ethylenoxid und Propylenoxid im Verlauf der Dosierung der Anteil an Ethylenoxid vermindert wird, bis am Dosierende reines Propylenoxid dosiert wird.
11. Polyetheralkohole, herstellbar nach einem der Ansprüche 1 bis 10.
12. Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen, dadurch gekennzeichnet, daß als Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen mindestens ein Polyetheralkohol nach Anspruch 11 eingesetzt wird.
13. Verwendung von Polyetheralkoholen nach Anspruch 11 zur Herstellung von Polyurethanen.
14. Polyurethane, insbesondere Polyurethan-Weichschaumstoffe, herstellbar nach Anspruch 12.

## Polyetheralkohole

## Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft Polyetherole, ihre Herstellung sowie ihre Verwendung zur Herstellung von Polyurethanen.

- Polyetheralkohole werden in großen Mengen zur Herstellung von
- 10 Polyurethanen eingesetzt. Ihre Herstellung erfolgt zumeist durch katalytische Anlagerung von niederen Alkylenoxiden, insbesondere Ethylenoxid und Propylenoxid, an H-funktionelle Starter. Als Katalysatoren werden zumeist basische Metallhydroxide oder Salze verwendet, wobei das Kaliumhydroxid die größte praktische
- 15 Bedeutung hat.

- Bei der Synthese von Polyetheralkoholen mit langen Ketten und Hydroxylzahlen von ca. 26 bis ca. 60 mg KOH/g, wie sie besonders zur Herstellung von Polyurethan-Weichschäumen eingesetzt werden,
- 20 kommt es bei fortschreitendem Kettenwachstum zu Nebenreaktionen, die zu Störungen im Kettenaufbau führen. Diese Nebenprodukte werden als ungesättigte Bestandteile bezeichnet und führen zu einer Beeinträchtigung der Eigenschaften der resultierenden Polyurethan-Materialien. Insbesondere haben diese ungesättigten
- 25 Bestandteile, die eine OH-Funktionalität von 1 aufweisen, folgende Konsequenzen:
- Sie sind aufgrund ihres z.T. sehr niedrigen Molekulargewichtes flüchtig und erhöhen so den Gesamtgehalt an
  - 30 flüchtigen Bestandteilen im Polyetherpolyol und in den daraus hergestellten Polyurethanen, insbesondere Polyurethan-Weichschäumen.
  - Sie wirken bei der Herstellung des Polyurethans als Ketten-
  - 35 abbrecher, weil sie die Vernetzung des Polyurethans bzw. den Aufbau des Molekulargewichtes des Polyurethans verzögern bzw. verringern.

- Es ist daher technisch sehr wünschenswert, die ungesättigten
- 40 Bestandteile soweit als möglich zu vermeiden.

- Ein Weg zur Herstellung von Polyetheralkoholen mit einem geringen Gehalt an ungesättigten Bestandteilen ist die Verwendung von Multimetallcyanidkatalysatoren, zumeist Zinkhexacyanometallaten,
- 45 als Alkoxylierungskatalysatoren. Es gibt eine große Zahl von Dokumenten, in denen die Herstellung von Polyetheralkoholen mittels derartiger Katalysatoren beschrieben wird. So wird in

## 2

DD-A-203 735 und DD-A-203 734 die Herstellung von Polyetheralkoholen unter Verwendung von Zinkhexacyanocobaltat beschrieben. Durch Verwendung von Multimetallcyanidkatalysatoren kann der Gehalt an ungesättigten Bestandteilen im Polyetherpolyol auf  
5 ca. 0,003 bis 0,009 meq/g abgesenkt werden - bei konventioneller Katalyse mit Kaliumhydroxid findet man etwa 10-fache Mengen (ca. 0,03 bis 0,08 meq/g).

Auch die Herstellung der Multimetallcyanidkatalysatoren ist  
10 bekannt. Üblicherweise erfolgt die Herstellung dieser Katalysatoren, indem Lösungen von Metallsalzen, wie Zinkchlorid, mit Lösungen von Alkali- oder Erdalkalimetallcyanometallaten, wie Kaliumhexacyanocobaltat, umgesetzt werden. Zur entstehenden Fällungssuspension wird in der Regel sofort nach dem Fällungs-  
15 vorgang eine wassermischbare, Heteroatome enthaltende Komponente zugegeben. Diese Komponente kann auch bereits in einer oder in beiden Eduktlösungen vorhanden sein. Diese wassermischbare, Heteroatome enthaltende Komponente kann beispielsweise ein Ether, Polyether, Alkohol, Keton oder eine Mischung davon  
20 sein. Derartige Verfahren sind beispielsweise in US 3,278,457, US 3,278,458, US 3,278,459, US 3,427,256, US 3,427,334 und US 3,404,109 beschrieben.

Ein Problem bei der Verwendung von Polyetheralkoholen, die mit-  
25 tels Multimetallcyanidkatalysatoren hergestellt wurden, besteht darin, daß sich diese Polyole bei der Herstellung der Polyurethane anders verhalten als Polyetheralkohole, die mit den gleichen Einsatzstoffen, jedoch unter Verwendung von Alkalimetallhydroxiden als Katalysatoren, hergestellt wurden. Diese  
30 Effekte zeigen sich insbesondere bei Polyetheralkoholen, deren Ketten aus mehreren Alkylenoxiden aufgebaut sind.

So hat sich gezeigt, daß Polyetheralkohole mit einem statistischen Endblock aus Propylenoxid und Ethylenoxid, die mittels  
35 Multimetallcyaniden als Katalysatoren hergestellt wurden, eine deutlich höhere Reaktivität aufweisen als gleich aufgebaute Polyetheralkohole, die mittels Kaliumhydroxid als Katalysator hergestellt wurden. Diese erhöhte Reaktivität, die auf einen höheren Gehalt an primären Hydroxylgruppen zurückzuführen ist, ist für  
40 die meisten Anwendungen derartiger Polyetheralkohole sehr störend.

So wird in WO 97/27,236 (EP 876,416) ein Polyetheralkohol für den Einsatz in hochelastischen Weichschäumen beschrieben, der einen  
45 Propylenoxid-Innenblock, der höchstens 35 Gew.-% der gesamten Alkylenoxidmenge umfaßt, und einem oder mehreren externen Blöcken aus Ethylenoxid und Propylenoxid mit einem Gehalt von mindestens

## 3

2 Gew.-% Ethylenoxid besteht, wobei der Innenblock zumindest teilweise und die externen Blöcke vollständig mittels Multimetalcyanidkatalysatoren katalysiert werden. Derartige Polyetheralkohole sind jedoch, wie ausgeführt, wesentlich reaktiver  
15 als handelsübliche, basisch katalysierte Polyetheralkohole und können somit nicht ohne weiteres in Polyurethansysteme eingearbeitet werden.

Die geschilderten Probleme zeigen sich besonders bei Polyurethan-  
10 schäumen, insbesondere bei Weichschäumen, und am deutlichsten bei Blockweichschäumen. Insbesondere kommt es zu Rißbildungen im Schaum und zu einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften der Schaumstoffe.

15 Eine Möglichkeit, diesen Mangel zu beheben, besteht in einer Veränderung der Anteile der verwendeten Alkylenoxide bei der Herstellung der Polyetheralkohole. Hier sind die Variationsmöglichkeiten jedoch nur gering, da eine solche Veränderung Probleme bei der Einstellung der Schaumeigenschaften bewirken  
20 würde, die zumeist unerwünscht sind. Veränderungen in der Rezeptierung der Polyurethane, mit denen die veränderte Reaktivität der Polyetheralkohole ausgeglichen werden kann, sind auch meist mit negativen Auswirkungen auf die Schaumeigenschaften verbunden.

25 Eine weitere Möglichkeit, diesen Mangel zu beheben, wird in EP-A-654 056 vorgeschlagen, indem den mittels Multimetalcyanidkatalysatoren hergestellten Polyetheralkoholen nach der Entfernung des Katalysators Alkalimetalloxide und -hydroxide  
30 und/oder Erdalkalimetalloxide und -hydroxide in einer Menge von 0,5 bis 10 ppm zugesetzt werden.

Es hat sich jedoch gezeigt, daß mittels Multimetalcyanidkatalysatoren hergestellte Polyetheralkohole, denen die in  
35 EP-A-654 056 beschriebenen Verbindungen zugesetzt wurden, zur Herstellung von Polyurethan-Weichschaumstoffen nicht einsetzbar sind. Insbesondere zeigten so hergestellte Schaumstoffe ein schlechtes Aushärteverhalten mit einer ausgeprägten Rißbildung. Außerdem weisen derartige Weichschaumstoffe eine ungenügende  
40 Offenzelligkeit auf.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß Polyetheralkohole, die mittels Multimetalcyanidkatalysatoren hergestellt wurden, die gleiche Reaktivität aufweisen wie Polyetheralkohole mit  
45 gleichen Anteilen von Ethylenoxid und Propylenoxid in der Polyetherkette, die mit Kaliumhydroxid katalysiert wurden, wenn bei den mittels Multimetalcyanidkatalysatoren hergestellten Poly-

etheralkoholen am Ende der Polyetherkette ein Propylenoxidblock eingebaut wird.

- Gegenstand der Erfindung sind demzufolge Polyetheralkohole,
- 5 herstellbar durch katalytische Anlagerung von Ethylenoxid und Propylenoxid, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator mindestens eine Multimetallcyanidverbindung eingesetzt wird und am Kettenende ein Block aus Propylenoxideinheiten angelagert wird.
- 10 Gegenstand der Erfindung sind weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen durch katalytische Anlagerung von Ethylenoxid und Propylenoxid, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator mindestens eine Multimetallcyanidverbindung eingesetzt wird und am Kettenende ein Block aus einem Alkylenoxid
- 15 mit mindestens drei Kohlenstoffatomen, insbesondere Propylenoxid, angelagert wird.

- Gegenstand der Erfindung sind weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen, vorzugsweise Polyurethan-Weichschaum-
- 20 stoffen, insbesondere Blockweichschaum, durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit den erfindungsgemäßen Polyetheralkoholen, sowie die nach diesem Verfahren hergestellten Polyurethane.

- In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung
- 25 enthält der Endblock aus einem Alkylenoxid mit mindestens drei Kohlenstoffatomen, insbesondere Propylenoxid, eine Menge von 2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-% und besonders bevorzugt 5 bis 15 Gew.-% Alkylenoxideinheiten, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge an Alkylenoxid im Polyetheralkohol.

- 30 Die erfindungsgemäßen Polyetheralkohole weisen einen Gehalt an sekundären Hydroxylgruppen von vorzugsweise mindestens 80 %, besonders bevorzugt mindestens 90 % und insbesondere mindestens 95 %, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Hydroxylgruppen,
- 35 auf. Der Gehalt an ungesättigten Anteilen liegt vorzugsweise unter 0,015 meq/g. Der Wert wurde titrimetrisch über die Jodzahl bestimmt nach der Prüfnorm BASF Schwarzheide GmbH PPU 00/03-12.

- Die Anlagerung des Endblocks aus Alkylenoxiden mit mindestens
- 40 drei Kohlenstoffatomen, insbesondere Propylenoxid, kann nach verschiedenen Möglichkeiten erfolgen. So ist es möglich, Polyetheralkohole mit einer reinen blockweisen Anordnung der Alkylenoxide herzustellen. Bei dieser Verfahrensvariante wird jeweils nur ein Alkylenoxid gleichzeitig zudosiert, danach das nächste, und so
- 45 fort. Als letzter Block wird dabei erfindungsgemäß ein reiner Propylenoxidblock angelagert.

## 5

In einer weiteren bevorzugten Variante wird an die Startsubstanz zunächst gegebenenfalls ein reiner Alkylenoxidblock, vorzugsweise Propylenoxid, angelagert, anschließend erfolgt die Dosierung eines Gemisches aus Ethylenoxid und Propylenoxid, wobei das

5 Verhältnis von Ethylenoxid und Propylenoxid über die Zeit der Dosierung variabel oder vorzugsweise konstant bleibt, und am Ende der Alkylenoxiddosierung erfolgt erfindungsgemäß die Anlagerung eines reinen Propylenoxidblockes.

- 10 In einer weiteren bevorzugten Variante wird ebenfalls vorzugsweise zunächst gegebenenfalls ein reiner Alkylenoxidblock, vorzugsweise Propylenoxid, und danach ebenfalls ein Gemisch aus Ethylenoxid und Propylenoxid angelagert, wobei der Anteil des Ethylenoxids im Gemisch im Verlaufe der Dosierung vermindert
- 15 wird, bis am Ende der Dosierung nur noch Propylenoxid dosiert wird.

Es ist auch möglich, dem Endblock aus mindestens einem Alkylenoxid mit mindestens drei Kohlenstoffatomen geringe Mengen an

- 20 Ethylenoxid zuzusetzen, wenn dadurch die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Polyetheralkohole nicht beeinträchtigt werden. Unter geringen Mengen wird hierbei ein Anteil von maximal 5 Gew.-%, vorzugsweise maximal 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Endblocks, verstanden.

25

Als Alkylenoxide mit maximal 3 Kohlenstoffatomen wird insbesondere Propylenoxid eingesetzt. Weitere bevorzugte Verbindungen sind Butylenoxid, Styroloxid oder auch epoxidierte fette Öle, wie epoxidiertes Sojaöl. Die genannten Verbindungen können einzeln

- 30 oder in Form von beliebigen Mischungen untereinander eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Polyetheralkohole haben zumeist eine Funktionalität von 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 4 und insbesondere

- 35 2 bis 3 und ein Äquivalentgewicht von größer 500 g/mol. Als Startsubstanzen kommen als höherfunktionelle Startsubstanzen insbesondere Zuckeralkohole, beispielsweise Sorbit, Hexit und Sucrose, zumeist jedoch zwei- und/oder dreifunktionelle Alkohole oder Wasser, entweder als Einzelsubstanz oder als Gemisch aus
- 40 mindestens 2 der genannten Startsubstanzen, zum Einsatz. Beispiele für zweifunktionelle Startsubstanzen sind Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol, Dipropylenglykol, Butandiol-1,4 und Pentandiol-1,5. Beispiele für dreifunktionelle Startsubstanzen sind Trimethylolpropan, Pentaerythrit und insbesondere
- 45 Glyzerin. Die Startsubstanzen können auch in Form von Alkoxy-laten, insbesondere solche mit einem Molekulargewicht  $M_w$  im Bereich von 62 bis 15000 g/mol zum Einsatz kommen. Diese Alkoxy-late

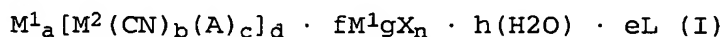


können in einem gesonderten Verfahrensschritt hergestellt werden, wobei zu ihrer Herstellung auch andere Katalysatoren als Multi-metallcyanidverbindungen, beispielsweise Alkalihydroxide, zum Einsatz kommen können. Bei der Verwendung von Alkalihydroxiden zur Herstellung der Alkoxyate ist es notwendig, den Katalysator nahezu vollständig zu entfernen, da Alkalihydroxide die Multi-metallcyanidkatalysatoren desaktivieren können. Der Vorteil der Verwendung von Alkoxyaten als Startsubstanzen liegt im schnelleren Anspringen der Reaktion, nachteilig ist die Einführung eines zusätzlichen Verfahrensschrittes sowie, wie ausgeführt, gegebenenfalls die aufwendige Reinigung des Alkoxyates.

Zu Beginn der Umsetzung wird die Startsubstanz vorgelegt und, soweit notwendig, Wasser und andere leicht flüchtige Verbindungen entfernt. Dies erfolgt zumeist durch Destillation, vorzugsweise unter Vakuum. Dabei kann der Katalysator bereits in der Startsubstanz vorhanden sein, es ist jedoch auch möglich, den Katalysator erst nach der Behandlung der Startsubstanz zuzusetzen. Bei der letztgenannten Variante wird der Katalysator thermisch weniger belastet. Vor der Dosierung der Alkylenoxide ist es üblich, den Reaktor zu inertisieren, um unerwünschte Reaktionen der Alkylenoxide mit Sauerstoff zu vermeiden. Danach erfolgt die Dosierung der Alkylenoxide, wobei die Anlagerung in der oben beschriebenen Weise durchgeführt wird. Die Anlagerung der Alkylenoxide erfolgt zumeist bei Drücken im Bereich von 0,01 bar und 10 bar und Temperaturen im Bereich von 50 bis 200°C, vorzugsweise 90 bis 150°C. Es hat sich gezeigt, daß die Geschwindigkeit, mit der die Alkylenoxide dosiert werden, ebenfalls einen Einfluß auf die Reaktivität der entstehenden Polyetheralkohole hat. Je schneller die Alkylenoxide dosiert werden, desto höher ist die Reaktivität der resultierenden Polyetheralkohole.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzten Multimetallcyanidkatalysatoren haben zumeist die allgemeine Formel (I)

35



ist, wobei

40  $M^1$  ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Mo^{4+}$ ,  $Mo^{6+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $V^{4+}$ ,  $V^{5+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $W^{4+}$ ,  $W^{6+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,

45  $M^2$  ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $V^{4+}$ ,  $V^{5+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Rh^{3+}$ ,  $Ru^{2+}$ ,  $Ir^{3+}$

## 7

bedeuten und  $M^1$  und  $M^2$  gleich oder verschieden sind,

A ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Halogenid, Hydroxyd, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, 5 Cyanat, Carboxylat, Oxalat oder Nitrat,

X ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Halogenid, Hydroxyd, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, 10 Cyanat, Carboxylat, Oxalat oder Nitrat,

10

L ein mit Wasser mischbarer Ligand, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Alkohole Aldehyde, Ketone, Ether, Polyether Ester, Harnstoffe, Amide, Nitrile, und Sulfide,

15 bedeuten, sowie

a, b, c, d, g und n so ausgewählt sind, daß die Elektroneutralität der Verbindung gewährleistet ist, und

20 e die Koordinationszahl des Liganden,

f eine gebrochene oder ganze Zahl größer oder gleich 0

h eine gebrochene oder ganze Zahl größer oder gleich 0

25 bedeuten.

Die Herstellung dieser Verbindungen erfolgt nach allgemein bekannten Verfahren, indem man die wäßrige Lösung eines wasserlöslichen Metallsalzes mit der wäßrigen Lösung einer Hexacyanometallatverbindung, insbesondere eines Salzes oder einer Säure, 30 vereinigt und dazu während oder nach der Vereinigung einen wasserlöslichen Liganden gibt.

Der Katalysator wird zumeist in einer Menge von kleiner 1 Gew.-%, 35 vorzugsweise in einer Menge von kleiner 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von kleiner 1000 ppm und insbesondere in einer Menge von kleiner 500 ppm, jeweils bezogen auf das Gewicht des Polyetheralkohols, eingesetzt.

40 Die Reaktion kann kontinuierlich oder batchweise durchgeführt werden. Nach Beendigung der Umsetzung werden die nicht umgesetzten Monomeren und leichtflüchtige Verbindungen aus der Reaktionsmischung entfernt, üblicherweise mittels Destillation. Der Katalysator kann im Polyetheralkohol verbleiben, üblicherweise 45 wird er jedoch entfernt, beispielsweise mittels Filtration.

Wie ausgeführt, werden die erfindungsgemäßen Polyetheralkohole vorzugsweise mit Polyisocyanaten zu Polyurethanen, bevorzugt zu Polyurethan-Schaumstoffen und thermoplastischen Polyurethanen, insbesondere zu Polyurethan-Weichschaumstoffen, umgesetzt. Dabei  
5 können die erfindungsgemäßen Polyetheralkohole einzeln, als Gemisch aus mindestens zwei erfindungsgemäßen Polyetheralkoholen oder im Gemisch mit anderen Verbindungen mit mindestens zwei aktiven Wasserstoffatomen eingesetzt werden.

- 10 Als Polyisocyanate kommen hierbei alle Isocyanate mit zwei oder mehreren Isocyanatgruppen im Molekül zum Einsatz. Dabei können sowohl aliphatische Isocyanate, wie Hexamethylendiisocyanat (HDI) oder Isophorondiisocyanat (IPDI), oder vorzugsweise aromatische Isocyanate, wie Toluylendiisocyanat (TDI), Diphenylmethandiisocyanat (MDI) oder Mischungen aus Diphenylmethandiisocyanat und  
15 Polymethylenpolyphenylenpolyisocyanaten (Roh-MDI) verwendet werden. Es ist auch möglich, Isocyanate einzusetzen, die durch den Einbau von Urethan-, Uretidion-, Isocyanurat-, Allophanat-, Uretonimin- und anderen Gruppen modifiziert wurden, sogenannte  
20 modifizierte Isocyanate.

- Als Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen, die im Gemisch mit den erfindungsgemäßen Polyetheralkoholen eingesetzt werden, können Amine, Mercaptane,  
25 vorzugsweise jedoch Polyole verwendet werden. Unter den Polyolen haben die Polyetherpolyole und die Polyesterpolyole die größte technische Bedeutung. Die zur Herstellung von Polyurethanen eingesetzten Polyetherpolyole werden zumeist durch basisch katalysierte Anlagerung von Alkylenoxiden, insbesondere Ethylen-  
30 oxid und/oder Propylenoxid, an H-funktionelle Startsubstanzen hergestellt. Polyesterpolyole werden zumeist durch Veresterung von mehrfunktionellen Carbonsäuren mit mehrfunktionellen Alkoholen hergestellt.

- 35 Zu den Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen gehören auch die Kettenverlängerer und/oder Vernetzer, die gegebenenfalls mit eingesetzt werden können. Dabei handelt es sich um mindestens zweifunktionelle Amine und/oder Alkohole mit Molekulargewichten im Bereich von 60 bis 400.

40

- Als Treibmittel wird zumeist Wasser und bei der Reaktions-  
temperatur der Urethanreaktion gasförmige, gegenüber den Ausgangsstoffen der Polyurethane inerte Verbindungen, sogenannte physikalisch wirkende Treibmittel, sowie Gemische daraus ein-  
45 gesetzt. Als physikalisch wirkende Treibmittel werden Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, halogenierte Kohlen-

## 9

wasserstoffe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, Ketone, Acetale, Ether, Inertgase wie Kohlendioxid und/oder Edelgase eingesetzt.

- Als Katalysatoren werden insbesondere Aminverbindungen und/oder
- 5 Metallverbindungen, insbesondere Schwermetallsalze und/oder metallorganische Verbindungen, eingesetzt. Insbesondere werden als Katalysatoren bekannte tertiäre Amine und/oder mit organische Metallverbindungen verwendet. Als organische Metallverbindungen kommen z.B. Zinnverbindungen in Frage, wie beispielsweise
- 10 Zinn-(II)-salze von organischen Carbonsäuren, z.B. Zinn-(II)-acetat, Zinn-(II)-octoat, Zinn-(II)-ethylhexoat und Zinn-(II)-laurat und die Dialkylzinn-(IV)-salze von organischen Carbonsäuren, z.B. Dibutyl-zinndiacetat, Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinn-maleat und Dioctylzinn-diacetat. Als für diesen Zweck
- 15 übliche organische Amine seien beispielhaft genannt: Triethylamin, 1,4-Diazabicyclo-[2,2,2]-octan, Tributylamin, Dimethylbenzylamin, N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-butandiamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-hexan-1,6-diamin, Dimethylcyclohexylamin, Pentamethyldipropylentriamin, Penta-
- 20 methyldiethylentriamin, 3-Methyl-6-dimethylamino-3-azapentol, Dimethylaminopropylamin, 1,3-Bisdimethylaminobutan, Bis-(2-dimethylaminoethyl)-ether, N-Ethylmorpholin, N-Methylmorpholin, N-Cyclohexylmorpholin, 2-Dimethylamino-ethoxy-ethanol, Dimethylethanolamin, Tetramethylhexamethylendiamin, Dimethylamino-N-
- 25 methyl-ethanolamin, N-Methylimidazol, N-Formyl-N,N'-dimethylbutylendiamin, N-Dimethylaminoethylmorpholin, 3,3'-Bis-dimethylamino-di-n-propylamin und/oder 2,2'-Dipiparazin-diisopropylether, Diazabicyclo-(2,2,2)-octan Dimethylpiparazin, N,N'-Bis-(3-amino-propyl)ethylendiamin und/oder Tris-(N,N-dimethylaminopropyl)-s-
- 30 hexahydrotriazin, 4-Chlor-2,5-dimethyl-1-(N-methylaminoethyl)-imidazol, 2-Aminopropyl-4,5-dimethoxy-1-methylimidazol, 1-Amino-propyl-2,4,5-tributylimidazol, 1-Aminoethyl-4-hexylimidazol, 1-Aminobutyl-2,5-dimethylimidazol, 1-(3-Aminopropyl)-2-ethyl-4-methylimidazol, 1-(3-Aminopropyl)imidazol und/oder 1-(3-Amino-
- 35 propyl)-2-methylimidazol, bevorzugt 1,4-Diazabicyclo-[2,2,2]-octan und/oder Imidazole, besonders bevorzugt 1-(3-Amino-propyl)imidazol, 1-(3-Aminopropyl)-2-methylimidazol und/oder 1,4-Diazabicyclo-[2,2,2]-octan. Die beschriebenen Katalysatoren können einzeln oder in Form von Mischungen eingesetzt werden.
- 40
- Als Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe werden beispielsweise Trennmittel, Flammenschutzmittel, Farbstoffe, Füllstoffe und/oder Verstärkungsmittel verwendet.

## 10

In der Technik ist es üblich, alle Einsatzstoffe mit Ausnahme der Polyisocyanate zu einer sogenannten Polyolkomponente zu vermischen und diese mit den Polyisocyanaten zum Polyurethan umzusetzen.

5

Die Herstellung der Polyurethane kann nach dem sogenannten one-shot-Verfahren oder nach dem Prepolymerverfahren erfolgen. Die Polyurethan-Weichschaumstoffe können sowohl Blockschäume als auch Formschäume sein.

10

Eine Übersicht über die Einsatzstoffe für die Herstellung von Polyurethanen sowie die dazu angewendeten Verfahren findet sich beispielsweise im Kunststoffhandbuch, Band 7 "Polyurethane", Carl-Hanser-Verlag München Wien, 1. Auflage 1966, 2. Auflage 1983 und 3. Auflage 1993.

15

Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß die erfindungsgemäßen Polyetheralkohole sich in den Polyurethansystemen verhalten wie konventionelle, mit Alkalihydroxiden katalysierte Polyether-

20

alkohole.

Die Verarbeitbarkeit von Polyolen, die mittels Multimetallcyanidkatalysatoren hergestellt wurden und die keinen Propylenoxid-

25

Endblock aufweisen, ist, insbesondere bei der Verwendung dieser Polyole zur Herstellung von Polyurethan-Weichschaumstoffen, besonders bei der Herstellung von Blockweichschaumstoffen, sehr eingeschränkt. Die hohe Reaktivität dieser Polyole erlaubt es nicht, rißfreie und 100% offenzellige Schaumstoffe, insbesondere Blockweichschaumstoffe zu erhalten. Die Erhöhung der Katalyse,

30

insbesondere der Zinn-Katalyse, bei der Schaumherstellung, führt zu einer Verminderung der Rißbildung, aber gleichzeitig nimmt die Offenzelligkeit der Schaumstoffe stark ab, die Schaumstoffe schrumpfen. Diese Polyole sind daher nicht für die Herstellung von Blockweichschaumstoffen geeignet. Diese Nachteile wurden bei

35

der Verwendung der erfindungsgemäßen Polyetheralkohole vollständig überwunden.

Die Erfindung soll an nachstehenden Beispielen näher erläutert werden.

40

Beispiel 1 (Vergleich)

Die Synthese wurde in einem gereinigten und getrockneten 10-l-Rührautoklaven durchgeführt. Es wurden bei 50°C 211,6 g eines

45

Propoxylates aus Glyzerin und Propylenoxid mit einem Molekulargewicht  $M_w$  von 400 g/mol in den Rührautoklaven gegeben und mit 0,8 g eines Multimetallcyanidkatalysators versetzt. Der Kessel-

## 11

- inhalt wurde mit Stickstoff inertisiert und insgesamt 1,5 h bei 110°C im Vakuum behandelt. Bei 125°C wurden 3,5 bar Stickstoff zugegeben und anschließend innerhalb von 5 h 15 min ein Gemisch aus 2018,1 g Propylenoxid und 297,4 g Ethylenoxid zudosiert. Es wurde weitere 30 min gerührt und bei 105°C und 9 mbar entgast. Die Aufarbeitung des Polyetheralkohols erfolgte durch Filtration. Der entstandene Polyetheralkohol wies folgende Kennwerte auf:
- Hydroxylzahl: 35,2 mg KOH/g;  
Viskosität bei 25°C: 934 mPas;
- 10 Gehalt an Zn/Co: 3/6 ppm;  
Gehalt an primären Hydroxylgruppen: 10 % (bestimmt nach Prüfnorm BASF Schwarzheide PFO/A 00/22-28)

## Beispiel 2

- 15 Die Synthese wurde in einem gereinigten und getrockneten 10-l-Rührautoklaven durchgeführt. Es wurden bei 50°C 437,9 g propoxylierten Glyzerins mit einem Molekulargewicht  $M_w$  von 400 g/mol in den Rührkessel gegeben und mit 1,5 g eines Multimetallcyanid-
- 20 katalysators versetzt. Der Kesselinhalt wurde mit Stickstoff inertisiert und insgesamt 1,5 h bei 110°C im Vakuum behandelt. Bei 125°C wurden 3,5 bar Stickstoff zugegeben und anschließend innerhalb von 2 h 44 min ein Gemisch aus 3462,2 g Propylenoxid und 585,4 g Ethylenoxid zudosiert. Nach 10 min Pause wurden
- 25 487,8 g Propylenoxid zudosiert. Es wurde weitere 30 min gerührt und bei 105°C und 9 mbar entgast. Die Aufarbeitung des Polyetheralkohols erfolgte durch Filtration. Der entstandene Polyetheralkohol wies folgende Kennwerte auf:
- Hydroxylzahl: 34,2 mg KOH/g;
- 30 Viskosität bei 25°C: 880 mPas;  
Gehalt an Zn/Co: 4/9 ppm;  
Gehalt an primären Hydroxylgruppen: 5 % (bestimmt nach Prüfnorm BASF Schwarzheide PFO/A 00/22-28)
- 35 Beispiel 3 (Vergleich)

- Die Synthese wurde in einem gereinigten und getrockneten 20-l-Rührautoklaven durchgeführt. Es wurden 2,0 kg propoxylierten Glyzerins mit einem Molekulargewicht  $M_w$  von 400 g/mol (L3300)
- 40 sowie 0,196 g propoxyliertes Ethylenglykol der Molmasse 250 g/mol in den Rührkessel gegeben und mit 19,2 g Multimetallcyanidkatalysator versetzt. Der Kesselinhalt wurde mit Stickstoff inertisiert und insgesamt 1,5 h bei 110°C im Vakuum behandelt. Bei 115°C wurden 3,5 bar Stickstoff zugegeben und anschließend
- 45 innerhalb von 3,5 h erst 3,45 kg Propylenoxid, anschließend 12,37 kg eines ein Gemisches aus 10,5 kg Propylenoxid und 1,87 kg Ethylenoxid zudosiert. Es wurde weitere 0,6 h gerührt und bei

## 12

115°C und 9 mbar entgast. Die Aufarbeitung des Polyetheralkohols erfolgte durch Filtration. Der entstandene Polyetheralkohol wies folgende Kennwerte auf:

Hydroxylzahl: 47,4 mg KOH/g;

5 Viskosität bei 25°C: 536 mPas;

Gehalt an Zn/Co: 4/9 ppm;

Gehalt an primären Hydroxylgruppen: 10 % (bestimmt nach Prüfnorm BASF Schwarzheide PFO/A 00/22-28)

## 10 Beispiel 4

Die Synthese wurde in einem gereinigten und getrockneten 20-l-Rührautoklaven durchgeführt. Es wurden 2,0 kg g eines propoxylierten Glyzerins mit einem Molekulargewicht  $M_w$  von 400 sowie 0,196 g

15 propoxyliertes Ethylenglykol der Molmasse 250 g/mol in den Rührkessel gegeben und mit 19 g Multimetallcyanidkatalysator versetzt. Der Kesselinhalt wurde mit Stickstoff inertisiert und insgesamt 1,5 h bei 110°C im Vakuum behandelt. Bei 115°C wurden 3,5 bar Stickstoff zugegeben und anschließend innerhalb von

20 3,5 h erst 3,45 kg Propylenoxid, anschließend 12,1 kg eines ein Gemisches aus 10,2 kg Propylenoxid und 1,9 kg Ethylenoxid zudosiert. Anschließend wurden 2,0 kg Propylenoxid angelagert. Es wurde weitere 0,6 h gerührt und bei 115°C und 9 mbar entgast. Die Aufarbeitung des Produkts erfolgte durch Filtration. Der

25 entstandene Polyetheralkohol wies folgende Kennwerte auf:

Hydroxylzahl: 47,4 mg KOH/g;

Viskosität bei 25°C: 578 mPas;

Gehalt an Zn/Co: 22/55 ppm;

Gehalt an primären Hydroxylgruppen: 5 % (bestimmt nach Prüfnorm

30 BASF Schwarzheide PFO/A 00/22-28)

35

40

45

Tabelle 1

Beispiel		Vergleichs- beispiel 5	Vergleichs- beispiel 6	Beispiel 7	Beispiel 8	Beispiel 9
A-Komponente	OHZ [mgKOH/g]	Menge [g]	Menge [g]	Menge [g]	Menge [g]	Menge [g]
Polyol A	48,3	1000	1000			
Polyol B	47,2			1000	1000	1000
Wasser	6233	38	38	38	38	38
BF 2370	0	10	10	10	10	10
N 201:N206 - 3:1	526	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2
K 29	0	2,0	2,5	2,0	2,5	3,4
Summe		1053,2	1053,7	1053,2	1053,7	1054,6
B-Komponente	NCO [%]	Menge [g]	Menge [g]	Menge [g]	Menge [g]	Menge [g]
Lupranat® T80 A	48,3	489,1	489,1	487,1	487,1	487,1
Index		110	110	110	110	110
Prüfdaten	Einheit					
Startzeit	[s]	9	9	9	9	9
Abbindezeit	[s]	65	65	65	70	65
Steigzeit	[s]	70	70	70	75	70
Steighöhe	[mm]	275	280	280	280	280
Steighöhe nach 5 min	[mm]	270	275	275	275	275
Rohdichte	[kg/m³]	24,6	24,0	24,7	24,5	24,2
Stauchhärte bei 40 %	[kPa]	X	X	3,8	3,9	4,1
Zugfestigkeit	[kPa]	X	X	67	71	78
Dehnung	[%]	X	X	128	124	120



Beispiel		Vergleichs- beispiel 5	Vergleichs- beispiel 6	Beispiel 7	Beispiel 8	Beispiel 9
Druckverformungsrest bei 50 %	[ % ]	X	X	2,4	2,5	2,7
Rückprall-Elastizität	[ N ]	X	X	47	49	49
Eindruckhärte	[ % ]	X	X	200	221	230
Luftdurchlässigkeit	[ mmWs ]	10	10	10	10	30
Aussehen		Sn-Risse	Sn-Risse	Homogener, feinzeelliger Schaumstoff	Homogener, feinzeelliger Schaumstoff	Homogener, feinzeelliger Schaumstoff

X - Werte konnten nicht bestimmt werden

Beispiele 5 bis 7

#### Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte

5

Die in der Tabelle 1 aufgeführten Einsatzstoffe wurden, außer dem Isocyanat Lupranat® T80 A (BASF Aktiengesellschaft), intensiv vermischt. Danach wurde das Lupranat® T80 A unter Rühren hinzugegeben und die Reaktionsmischung in eine offene Form (400 x 400 x 10 400 mm) vergossen, worin sie zum Polyurethan-Schaumstoff ausschäumte. Die Werte für die Verschäumung sowie die Eigenschaften der entstandenen Polyurethanschäume sind ebenfalls in Tabelle 1 aufgeführt.

15 Polyol A: Polyetherol, gemäß Beispiel 3

Polyol B: Polyetherol, gemäß Beispiel 4

20 Lupragen® N201: 1,4-Diazabicyclo-[2,2,2]-octan (33 %) in  
Dipropylenglykol (67 %), (BASF Aktiengesellschaft)

25 Lupragen® N206: Bis-(2-Dimethylaminoethyl)ether (70 %) in  
Dipropylenglykol (30 %), (BASF Aktiengesellschaft)

Kosmus® 29: Zinn-II-Salz der Ethylhexansäure,  
(Goldschmidt AG)

30 Tegostab® BF 2370: Silikonstabilisator  
(Goldschmidt AG)

Lupranat® T80: 2,4-/2,6-Toluylendiisocyanatgemisch  
(BASF Aktiengesellschaft)

35

Prüfmethode	Prüfnorm
Rohdichte	DIN 53420
Zugversuch -Zugfestigkeit -Dehnung	DIN 53571
40 Druckverformungsrest	DIN 53572
Rückprall-Elastizität	DIN 53573
Eindruckhärte	DIN 53576
Stauchhärte	DIN 53577

45

## Polyetheralkohole

## Zusammenfassung

5

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen durch katalytische Anlagerung von Ethylenoxid und Propylenoxid an H-funktionelle Startsubstanzen, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator mindestens eine Multimetall-

10 cyanidverbindung eingesetzt und am Kettenende ein Block aus einem Alkylenoxid mit mindestens drei Kohlenstoffatomen im Molekül angelagert wird.

15

20

25

30

35

40

45

